

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年11月25日 (25.11.2004)

PCT

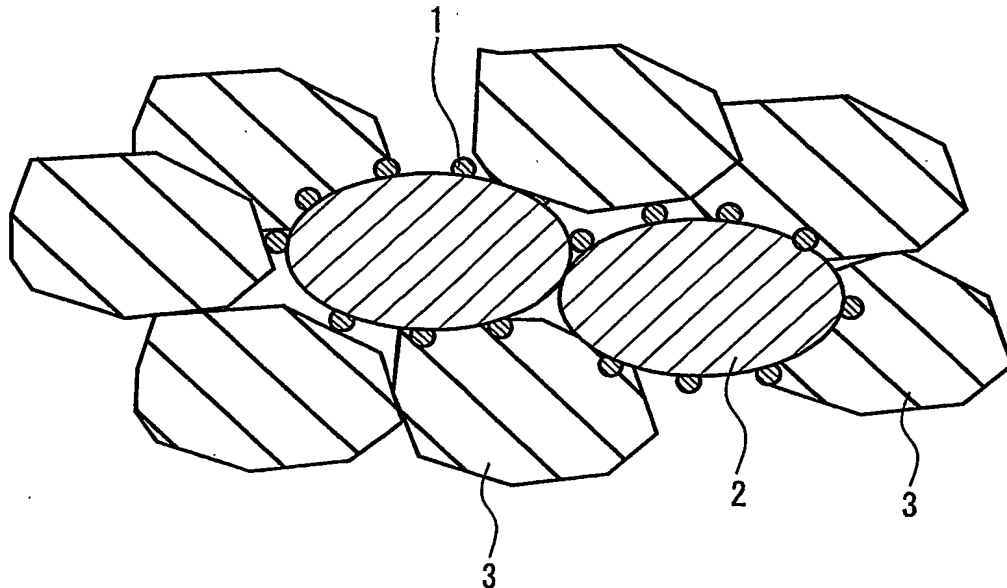
(10) 国際公開番号
WO 2004/102704 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 4/86, 4/88, 8/02, 8/12
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006772
(22) 国際出願日: 2004年5月13日 (13.05.2004)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2003-136344 2003年5月14日 (14.05.2003) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大
字門真1006番地 Osaka (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 澁谷 聡 (SHIBU-
TANI, Satoshi). 岡田 行広 (OKADA, Yukihiro). 湯浅
浩次 (YUASA, Kohji). 谷口 昇 (TANIGUCHI, Noboru).
美濃 規央 (MINO, Norihisa). 新倉 順二 (NIKURA,
Junji).
(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナー
ズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTOR-
NEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8番
30号OAPタワー26階 Osaka (JP).
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: SOLID OXIDE FUEL CELL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 固体酸化物型燃料電池とその製造方法



(57) Abstract: A solid oxide fuel cell is disclosed which is excellent in electricity generation characteristics even at lower temperatures (for example, in the range from 200°C to 600°C, preferably in the range from 400°C to 600°C). A method for producing such a solid oxide fuel cell is also disclosed. The solid oxide fuel cell comprises an anode, a cathode, and a first solid oxide which is held between the anode and the cathode. The anode contains a metal particle (2), an anode catalyst (1) and an ion conductor (3), and the anode catalyst (1) is adhered to the surface of the metal particle (2). The first solid oxide and the ion conductor (3) respectively have an ion conductivity selected from oxide-ion conductivity and hydrogen-ion conductivity.

(57) 要約: より低温 (例えば、200°C~600°Cの範囲、好ましくは400°C~600°Cの範囲) においても発電特性に優れる固体酸化物型燃料電池と、その製造方法とを提供する。アノードと、カソードと、アノードおよびカソードに

[続葉有]



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

狭持された第1の固体酸化物とを含み、アノードは、金属粒子(2)とアノード触媒(1)とイオン伝導体(3)とを含み、金属粒子(2)の表面にはアノード触媒(1)が付着しており、第1の固体酸化物およびイオン伝導体(3)は、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から選ばれるいずれかのイオン伝導性を有する固体酸化物型燃料電池とする。

明 細 書

固体酸化物型燃料電池とその製造方法

技術分野

本発明は、固体酸化物型燃料電池とその製造方法とに関する。

5

背景技術

固体酸化物型燃料電池（S O F C）は、電解質にイオン伝導性を有する固体酸化物を用いた燃料電池である。一般に、固体酸化物にはイットリア安定化ジルコニア（Y S Z）が用いられており、Y S Zが酸化物イオンを伝導することによって発電が行われる。電解質にY S Zを用いた場合、発電温度は一般に800℃以上である。

電解質である固体酸化物は、アノードとカソードとによって挟持されている。アノードには、一般に、Y S Zなどの固体酸化物とニッケルなどの金属粒子とからなる多孔質のサーメットが用いられている。また、カソードには、一般に、Y S Zなどの固体酸化物とランタンマンガナイトなどからなる導電性の多孔質体が用いられている。各々の電極は触媒活性を有しており、電解質との間で酸化物イオンの授受（電解質の種類によっては、水素イオンの授受）を行うことができる。

上述のようにS O F Cの運転温度は800℃以上と高温であるため、一般に、S O F Cを構成する部材にはセラミクスが用いられている。しかし、セラミクスは、ヒートショックや衝撃に弱い特徴がある。このため、S O F Cの発電温度を600℃以下に下げることが検討されている。発電温度が600℃以下になれば、S O F Cを構成する部材にステンレスなどの金属を用いることが可能になり、より耐久性、運転特性に優

れるSOFCとすることができる。

しかし、発電温度を単に下げただけでは、電池の出力密度が低下する。これは、発電温度が下がることによる電解質のイオン伝導度の低下と、電極の触媒活性の低下が原因であると考えられている。現在、より低温においても高いイオン伝導度を示す固体酸化物の開発が進められている。

例えば、ガドリニウムドープセリウム酸化物（GDC）の1種が、Changrong Xia, et al. "Low-temperature SOFCs based on $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.9}$, fabricated by dry pressing", Solid State Ionics, (2001), 144, p. 249-255（文献A）に開示されている。上記GDCは、600℃程度の低温において高いイオン伝導度（ $0.5 \Omega \cdot \text{cm}^2 / \text{厚さ } 20 \mu\text{m}$ ）を示すことができる。上記文献では、ニッケル粒子と上記GDCとを混合した多孔質のサーメットをアノードに用いることによって、600℃程度の低温において従来よりも高い出力を得ている。

しかしながら、ニッケル粒子と固体酸化物とを混合した多孔質のサーメットを用いた場合、600℃よりも低温の領域において出力が大きく低下する傾向にある。これは、触媒活性の低下が主な要因であると考えられており、アノードの多孔度や組成比を最適化することによって触媒活性の向上が試みられているが、十分な結果が得られていない。ニッケル粒子の代わりに、ニッケル粒子よりも低温の触媒活性に優れる白金粒子を混合したサーメットも考えられるが、高価な白金を多量に含む必要があることから、コスト的に課題がある。

発明の開示

よって、本発明は、新しいアノードを示すことによって、より低温（例えば、200℃～600℃の範囲、好ましくは400℃～600℃の

範囲)においても発電特性に優れる固体酸化物型燃料電池と、その製造方法とを提供することを目的とする。

上記目的を達成するために、本発明の固体酸化物型燃料電池は、アノードと、カソードと、前記アノードおよび前記カソードに挟持された第1の固体酸化物とを含み、前記アノードは、金属粒子とアノード触媒とイオン伝導体とを含み、前記金属粒子の表面には前記アノード触媒が付着しており、前記第1の固体酸化物および前記イオン伝導体は、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から選ばれるいずれかのイオン伝導性を有している。

- 10 また、本発明の固体酸化物型燃料電池は、アノードと、カソードと、前記アノードおよび前記カソードに挟持された第1の固体酸化物とを含み、前記アノードは、イオン伝導体と、粒径が分布する範囲が互いに異なる複数の種類の金属粒子とを含み、前記複数の種類の金属粒子から選ばれる少なくとも1種の金属粒子は、他の前記金属粒子の表面に付着し
- 15 ており、前記表面に付着している前記少なくとも1種の金属粒子はアノード触媒であり、前記第1の固体酸化物および前記イオン伝導体は、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から選ばれるいずれかのイオン伝導性を有していてもよい。

- 次に、本発明の固体酸化物型燃料電池の製造方法は、アノード触媒を含むアノードと、カソードと、前記アノードおよび前記カソードに挟持された第1の固体酸化物とを含む固体酸化物型燃料電池の製造方法であ
- 20 って、

- (i) アノード触媒となる元素の化合物を含む第1の溶液中に金属粒子を加えた後に前記化合物を還元することによって、前記金属粒子の表面に前記元素を析出させ、前記元素が付着した前記金属粒子を形成する
- 25 工程と、

- (ii) 前記金属粒子とイオン伝導体とを含む薄膜を形成する工程と、
(iii) 前記薄膜とカソードとによって第 1 の固体酸化物を挟持するように、前記薄膜、前記カソードおよび前記第 1 の固体酸化物を配置して積層体を形成し、形成した前記積層体を熱処理することによって前記
5 薄膜からアノード触媒を含むアノードを形成する工程とを含み、

前記第 1 の固体酸化物および前記イオン伝導体は、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から選ばれるいずれかのイオン伝導性を有している。

- また、本発明の固体酸化物型燃料電池の製造方法は、アノード触媒を含むアノードと、カソードと、前記アノードおよび前記カソードに挟持された第 1 の固体酸化物とを含む固体酸化物型燃料電池の製造方法であ
10 って、

- (I) アノード触媒となる元素の化合物を含む溶液中に金属粒子を加えた後に前記化合物を還元することによって、前記金属粒子の表面に前
15 記元素を析出させ、前記元素が付着した前記金属粒子を形成する工程と

、
(II) 前記金属粒子とイオン伝導体とを含む薄膜を形成する工程と、

(III) 前記薄膜を熱処理することによって、前記薄膜からアノード触媒を含むアノードを形成する工程と、

- 20 (IV) 形成した前記アノードとカソードとによって第 1 の固体酸化物を挟持するように、前記アノード、前記カソードおよび前記第 1 の固体酸化物を積層する工程とを含み、

- 前記第 1 の固体酸化物および前記イオン伝導体は、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から選ばれるいずれかのイオン伝導性を有し
25 ていてもよい。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の固体酸化物型燃料電池の一例を模式的に示す断面図である。

図 2 は、本発明の固体酸化物型燃料電池に含まれるアノードの構造の一例を模式的に示す図である。

図 3 は、従来の固体酸化物型燃料電池に含まれるアノードの構造の一例を模式的に示す図である。

図 4 は、本発明の固体酸化物型燃料電池に含まれるアノードの構造の別の一例を模式的に示す図である。

図 5 A～図 5 D は、本発明の固体酸化物型燃料電池の製造方法の一例を模式的に示す工程図である。

図 6 は、実施例において測定した、本発明および従来の固体酸化物型燃料電池の発電特性の結果を示す図である。

図 7 は、実施例において測定した、本発明の固体酸化物型燃料電池の発電特性の結果を示す図である。

図 8 は、実施例において用いた固体酸化物型燃料電池における P_t 使用量の変化を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態について説明する。なお、実施の形態の説明において、同一の部材には同一の符号を付して重複する説明を省略する場合がある。

最初に、本発明の固体酸化物型燃料電池（以下、単に「燃料電池」ともいう）について説明する。

図 1 は、本発明の固体酸化物型燃料電池の一例を模式的に示す断面図である。図 1 に示す固体酸化物型燃料電池 11（燃料電池 11）は、ア

ノード 13 と、カソード 14 と、アノード 13 およびカソード 14 に挟持された第 1 の固体酸化物 12 とを含んでいる。ここで、アノード 13 は、金属粒子とアノード触媒とイオン伝導体とを含んでおり、金属粒子の表面にはアノード触媒が付着している。また、第 1 の固体酸化物 12 と、アノード 13 に含まれるイオン伝導体とは、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から選ばれるいずれかのイオン伝導性を有している。このような燃料電池 11 とすることによって、低温（例えば、200℃～600℃の範囲、好ましくは400℃～600℃の範囲）においても発電特性に優れる燃料電池とすることができる。

- 10 本発明の燃料電池 11 に含まれるアノード 13 の構造の一例を図 2 に示す。図 2 に示すアノードは、金属粒子 2 とアノード触媒 1 とイオン伝導体 3 とを含んでいる。金属粒子 2 の表面にはアノード触媒 1 が付着している。このようなアノードでは、低温においても触媒活性の劣化を抑制することができる。このため、図 2 に示すようなアノードを含むこと
15 によって、低温においても発電特性に優れる燃料電池 11 とすることができる。なお、「付着」とは、両者が物理的に接触してさえいればよく、両者の接合面が化学的に結合している必要は必ずしもない。ただし、両者の接合面が化学的に結合している場合の方が、よりアノードとしての特性を安定的に保持することができる。両者の接合面が化学的に結合
20 している場合、金属粒子 2 の表面にアノード触媒 1 が担持されている、ともいえる。また、図 2 に示す例では、アノード触媒 1 は金属粒子 2 の表面にのみ存在しているが、アノード触媒 1 が存在する領域は金属粒子 2 の表面に限定されず、その他の領域に存在していてもよい。

- 本発明の燃料電池 11 におけるアノード 13 の構造は、従来の固体酸
25 化物型燃料電池におけるアノードの構造とは全く異なっている。図 3 に、従来の燃料電池におけるアノードの構造の一例を示す。図 3 に示すア

ノードは、アノード触媒としての役割を担う金属粒子 101 と、イオン伝導体である固体酸化物 102 とを含む多孔質のサーメットである。金属粒子 101 には、例えば、ニッケル粒子や白金粒子などが用いられる。金属粒子 101 は導電体としての役割も担っており、アノード中に導電経路を形成するために、また、固体酸化物 102 とともにサーメットを形成するために、金属粒子 101 にはある程度のサイズ（例えば、平均粒径にして 0.5 μm 程度以上）が要求される。また、アノード中における金属粒子 101 の割合もある程度以上（例えば、30 体積%程度以上）必要である。このため、例えば、低温における触媒活性の低下を抑制するなどの理由から、白金粒子などの貴金属粒子を金属粒子 101 として用いた場合などに、製造コストの増大が予想される。

これに対して、本発明の燃料電池 11 におけるアノード 13 では、図 2 に示すように、アノード触媒 1 と、導電体としての役割を担う金属粒子 2 とが分離されている。このため、アノード触媒 1 のサイズや、アノード 13 中におけるアノード触媒の割合をより柔軟に設定することが可能である。よって、例えば、アノード触媒 1 のサイズを従来のアノード（従来のアノードにおける金属粒子）に比べてより小さくすることができ、低温における発電時にも触媒活性の低下を抑制することが可能となる。また、例えば、アノード触媒 1 に白金などの貴金属を用いる場合においても、導電体の役割を担う金属粒子 2 が必ずしも上記貴金属を含む必要はないため、より低コストでの製造が可能となる。その他、例えば、金属粒子 2 の表面におけるアノード触媒 1 の分布を制御することによって、アノード触媒 1 同士の焼結などによるアノード特性の低下を抑制することなども可能である。なお、本発明の燃料電池 11 において、アノード触媒 1 だけではなく、金属粒子 2 がアノード触媒としての作用を有していても（アノード触媒活性を有していても）よい。

また、アノード 1 3 が、複数の種類のアノード触媒 1（例えば、複数の互いに組成が異なるアノード触媒 1）を含んでいてもよい。例えば、異なる温度領域において触媒活性がピークとなる複数のアノード触媒 1 をアノード 1 3 が含むことによって、より幅広い温度領域において発電特性に優れる燃料電池とすることができる。このとき、本発明の燃料電池におけるアノード 1 3 のように、アノード触媒 1 と金属粒子 2 とを分離した構成とすると、アノード触媒 1 の種類をより柔軟に選択することができる。

本発明の燃料電池では、金属粒子 2 の組成と、アノード触媒 1 の組成とが異なってもよい。より具体的には、例えば、金属粒子 2 に含まれる元素（例えば、金属元素）と、アノード触媒 1 に含まれる元素（例えば、金属元素）とが異なってもよい。このような構成は、従来の燃料電池におけるアノードでは困難である。本発明の燃料電池では、例えば、低温での触媒活性の低下を抑制するために貴金属元素を含むアノード触媒 1 を用いながら、貴金属元素を含まない金属粒子 2 を用いることによって製造コストの低減を図ることができる。

アノード触媒 1 の組成（アノード触媒 1 に含まれる元素）は、発電時におけるアノード 1 3 の内部の環境に耐えることができる限り特に限定されない。ただし、燃料電池の発電原理上、第 1 の固体酸化物 1 2 およびイオン伝導体 3 が酸化物イオン伝導性を有する場合には、燃料と酸化物イオンとの反応に対して触媒活性を有する必要がある。また、第 1 の固体酸化物 1 2 およびイオン伝導体 3 が水素イオン伝導性を有する場合には、燃料から水素イオンを生成する反応に対して触媒活性を有する必要がある。例えば、アノード触媒 1 が遷移元素を含んでいればよい。このとき、遷移元素を含む単体であっても合金であってもよい。なお、本明細書において「合金」とは、金属間化合物および固溶体なども含む概

念である。

本発明の燃料電池では、アノード触媒 1 が貴金属元素を含んでいてもよい。より具体的には、例えば、アノード触媒 1 が、Pt、Ir、Rh、Pd、Ag および Au から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含んでい
5 てもよい。低温における触媒活性の低下を抑制することができ、低温においても発電特性に優れる燃料電池とすることができる。

本発明の燃料電池では、アノード触媒 1 が、PtRu、PtSn、PtRe、PtOs、PtW、IrRu、IrSn および IrW から選ばれる少なくとも 1 種の合金を含んでいてもよい。このような合金は、特
10 に触媒活性が高く、発電特性により優れる燃料電池とすることができる。なお、上記合金における各元素の組成比は特に限定されない。

その他、本発明の燃料電池では、アノード触媒 1 が、例えば、タンゲステン酸化物、銅酸化物および亜鉛酸化物から選ばれる少なくとも 1 種の酸化物を含んでいてもよい。同様に、低温における触媒活性の低下を
15 抑制することができ、低温においても発電特性に優れる燃料電池とすることができる。

アノード触媒 1 のサイズは特に限定されず、平均粒径にして、例えば、2 nm ~ 400 nm の範囲であればよく、2 nm ~ 20 nm の範囲が好ましい。平均粒径が上記範囲（2 nm ~ 400 nm）にあるアノード
20 触媒 1 とすることによって、低温における触媒活性の低下をより抑制することができる。また、なかでも平均粒径が 2 nm ~ 20 nm の範囲の場合に、アノード 13 全体におけるアノード触媒 1 の使用量を大きく低減することができるため、製造コストの低減を図ることができる。アノード 13 中に含まれるアノード触媒 1 の具体的な割合（アノード 13 に
25 おけるアノード触媒の使用量ともいえる）も特に限定されず、質量%にして、例えば、0.01 質量% ~ 10 質量% の範囲であればよく、0.

1 質量%～3 質量%の範囲が好ましい。

金属粒子 2 の表面に付着するアノード触媒 1 の形態は、特に限定されない。例えば、粒子状のアノード触媒 1 が金属粒子 2 の表面に付着していればよい。このとき、金属粒子 2 の表面全体をアノード触媒 1 が覆っている必要はなく、金属粒子 2 の表面をアノード触媒 1 が覆う程度は、
5 燃料電池として必要な特性に応じて任意に設定すればよい。

金属粒子 2 の組成（金属粒子 2 に含まれる元素）は、発電時におけるアノードの内部の環境に耐えることができ、金属粒子 2 が導電性を有する限り特に限定されない。具体的には、例えば、金属粒子 2 が、Ni、
10 Co および Fe から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含んでいればよい。より具体的には、例えば、金属粒子 2 が、Ni 単体、Co 単体、Fe 単体、Ni Fe 合金、Ni Co 合金、Ni Fe Co 合金などであればよい。このような構成とすることによって、低温における発電特性により優れる燃料電池とすることができる。発電特性により優れる具体的な理由
15 は明確ではないが、Ni や Co、Fe を含む金属粒子 2 の表面では、低温（例えば、200℃～600℃の範囲、好ましくは400℃～600℃の範囲）において水素分子が吸着しやすくなっており、さらに、水素分子がアノード触媒によって水素原子となった場合に、金属粒子 2 の表面を水素原子が移動しやすくなっている可能性が理由として考えられ
20 る。

金属粒子 2 のサイズは特に限定されず、平均粒径にして、例えば、300 nm～10 μm の範囲であればよく、500 nm～2 μm の範囲が好ましい。このような範囲において、良好な導電経路をアノード中に形成することができる。また、本発明の燃料電池では、アノード 13 が、
25 金属粒子 2 の表面にアノード触媒 1 が付着している構成を有することから、金属粒子 2 の平均粒径はアノード触媒 1 の平均粒径よりも大きいこ

とが好ましい。

アノード 1 3 中に含まれる金属粒子 2 の割合は特に限定されず、体積
%にして、例えば、25 体積%～50 体積%の範囲であればよく、30
体積%～40 体積%の範囲が好ましい。このような範囲において、良好
5 な導電経路をアノード中に形成することができる。なお、金属粒子 2 の
形状は特に限定されない。

イオン伝導体 3 は、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から
選ばれるいずれかのイオン伝導性を有し、第 1 の固体酸化物 1 2 と同一
のイオン伝導性を有する限り、その組成、構造、形状などは特に限定さ
10 れない。例えば、第 1 の固体酸化物 1 2 と同一のイオン伝導性を有する
第 2 の固体酸化物であればよい。このとき、第 1 の固体酸化物 1 2 の組
成と、第 2 の固体酸化物の組成とは、同一であっても、互いに異なって
いてもよい。

上述したように、本発明の燃料電池は、低温における発電特性に優れ
15 る燃料電池とすることができる。従来の燃料電池では、ヒートショック
などによる破壊を抑制するために、アノード中に含まれる固体酸化物の
組成と第 1 の固体酸化物の組成とを同一にする場合が多かった（組成が
同一であれば熱膨張率も同一となる）。本発明の燃料電池では、発電温
度を低温にすることができるため、必要な発電特性に応じて、第 1 の固
20 体酸化物 1 2 の組成と、第 2 の固体酸化物の組成とをより柔軟に選択す
ることができる。具体的な例としては、第 1 の固体酸化物 1 2 の組成は
、例えば、成膜時の緻密性などの成膜特性に優れる固体酸化物を選択す
ればよく、第 2 の固体酸化物の組成は、例えば、イオン伝導特性に優れ
る固体酸化物を選択すればよい。

25 第 2 の固体酸化物の組成は、発電時におけるアノードの内部の環境に
耐えることができ、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から選

ばれるいずれかのイオン伝導性を有している限り特に限定されない。例えば、Zr、Ceを含む固体酸化物を用いればよい。なかでもCeを含む固体酸化物を用いることが好ましい。低温における発電特性により優れる燃料電池とすることができる。

- 5 より具体的には、例えば、第2の固体酸化物が、式 $Ce_{1-x}M_xO_{2-\alpha}$ によって示される組成を有していてもよい。ただし、Mは、Gd、LaおよびSmから選ばれる少なくとも1種の元素であり、xおよび α は、式 $0 < x < 1$ および式 $0 \leq \alpha < 2$ を満たす数値である。なかでも、xおよび α が、式 $0 < x < 0.4$ 、 $0 \leq \alpha < 1$ を満たすことが好ましい。
- 10 なお、 α は、酸素の欠損を反映した値である（以下、同様とする）。

- また、例えば、第2の固体酸化物が、式 $Ba(Zr_{1-x'}Ce_{x'})_{1-y'}Gd_yO_{3-\alpha}$ によって示される組成を有していてもよい。ただし、 x' 、 y' および α は、式 $0 < x' < 1$ 、式 $0 < y' < 1$ および式 $0 \leq \alpha < 3$ を満たす数値である。なかでも、式 $0.1 \leq x' < 1$ 、 $0.1 \leq y' \leq 0.3$ 、 $0 \leq \alpha < 1$ を満たすことが好ましい。
- 15

また、例えば、第2の固体酸化物が、式 $La_{x''}Sr_{1-x''}Ga_{y''}Mg_{1-y''}Co_zO_{3-\alpha}$ によって示される組成を有していてもよい。ただし、 x'' 、 y'' 、zおよび α は、式 $0 < x'' < 1$ 、式 $0 < y'' < 1$ 、式 $0 < z < 1$ および式 $0 < \alpha < 3$ を満たす数値である。

- 20 このような構成とすることによって、低温における発電特性により優れる燃料電池とすることができる。

- 第2の固体酸化物のサイズは特に限定されず、平均粒径にして、例えば、 $0.1 \mu m \sim 5 \mu m$ の範囲であればよく、 $0.2 \mu m \sim 1 \mu m$ の範囲が好ましい。また、アノード13中に含まれる第2の固体酸化物の割合も特に限定されず、体積%にして、例えば、20体積%～60体積%の範囲であればよく、25体積%～50体積%の範囲が好ましい。第2
- 25

の固体酸化物の形状は特に限定されない。

5 アノード 1 3 は、上述したイオン伝導体（例えば、第 2 の固体酸化物）、アノード触媒 1 および金属粒子 2 を含み、かつ、各々が上述した関係を満たす限り、その構造、構成、形状などは特に限定されない。図 1 に示すように平板状のアノード 1 3 である場合、アノードの厚さは、例えば、 $10\text{ }\mu\text{m}\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。

10 カソード 1 4 は、燃料電池 1 1 の発電温度領域においてカソード触媒活性を有しており、かつ、導電性を有する限り、その構造、構成、形状などは特に限定されない。ここで、カソード触媒活性とは、第 1 の固体酸化物 1 2 およびイオン伝導体 3 が酸化物イオン伝導性を有する場合には、酸化剤（例えば、空気）から酸化物イオンを生成する反応に対する触媒活性を意味している。第 1 の固体酸化物 1 2 およびイオン伝導体 3 が水素イオン伝導性を有する場合には、水素イオンと酸化剤との反応に対する触媒活性を意味している。

15 カソード 1 4 には、例えば、一般的な固体酸化物型燃料電池に用いられている電極を用いればよい。具体的には、例えば、 LaMnO_3 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ などを用いればよい。カソード 1 4 には、第 1 の固体酸化物 1 2 と組成が同一の酸化物が含まれていてもよい。図 1 に示すように平板状のカソード 1 4 である場合、カソードの厚さは、例えば、 $500\text{ }\mu\text{m}\sim 3\text{ mm}$ の範囲である。

20 アノード 1 3 およびカソード 1 4 に挟持された電解質である第 1 の固体酸化物 1 2 は、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から選ばれるいずれかのイオン伝導性を有する限り、特に限定されない。例えば、一般的な固体酸化物型燃料電池において電解質として用いられている固体酸化物を用いればよい。酸化物イオン伝導性を有する固体酸化物としては、例えば、 $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ （8%）や、 $\text{ZrO}_2\cdot\text{CaO}$ （1

2%)などを用いればよい。また、水素イオン伝導性を有する固体酸化物としては、例えば、上述の $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\alpha}$ 、 $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\alpha}$ などを用いればよい。図1に示すように平板状の第1の固体電解質12である場合、第1の固体電解質の厚さは、例えば
5、 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲である。

本発明の燃料電池におけるその他の部材について説明する。

図1に示す燃料電池11では、第1の固体酸化物12、アノード13およびカソード14の積層体は、基板15に形成された貫通孔に嵌め込まれている。基板15と上記積層体との隙間はシールガラス16によってシールされている。基板15、上記積層体およびシールガラス16は、
10、一対のセパレータ17によって挟持されている。一方のセパレータ17にはアノード流路18が形成されており、アノード流路18が形成されたセパレータ17はアノード13と接するように配置されている。また、他方のセパレータ17にはカソード流路19が形成されており、カ
15、ソード流路19が形成されたセパレータ17はカソード14と接するように配置されている。このような燃料電池11では、アノード流路18に燃料（例えば、水素、メタノール、ジメチルエーテル、メタン、エタン、プロパン、ブタンなど）を、カソード流路19に酸化剤（例えば、
20、空気、酸素、酸素を含む気体など）を供給することによって発電が行われる。

セパレータ17に用いる材料は、導電性を有する限り、特に限定されない。例えば、ステンレス、グラッシーカーボンなどを用いればよい。セパレータ17に形成されるアノード流路18およびカソード流路19の形状も特に限定されず、必要な発電特性に応じて任意に設定すればよい。
25、図1に示すような平板状のセパレータ17である場合、セパレータの厚さは、例えば、 $500\mu\text{m}\sim 3\text{mm}$ の範囲である。

基板 5 に用いる材料は、特に限定されない。例えば、アルミナ、ジルコニアなどを用いればよい。また基板が電氣的に絶縁であれば、一对のセパレータ 1 7 間の絶縁をより容易に保つことができる。その他、シールガラス 1 6 に用いる材料も特に限定されない。例えば、一般的な固体
5 酸化物型燃料電池に用いる材料を用いればよい。

なお、図 1 に示すような燃料電池 1 1 は、一般に、平板型と呼ばれる燃料電池である。図 1 に示す燃料電池 1 1 を複数積層することも可能であり、この場合、燃料電池全体としての出力電圧を大きくすることができる。また、本発明の燃料電池は、図 1 に示すような平板型の燃料電池
10 に限定されない。その他の構造の燃料電池（例えば、いわゆる円筒型の燃料電池）であってもよい。同様の効果を得ることができる。

上述したように、本発明の燃料電池 1 1 は、低温における発電特性に優れる燃料電池とすることができる。このため、環境温度からの起動性を向上させた燃料電池とすることも可能である。また、従来の燃料電池
15 に比べて断熱材などを少なくすることができるため、より小型の燃料電池とすることも可能である。さらに、燃料電池を構成する部材に、ステンレスなどの金属を用いることが可能になり、上述した部材に金属を用いた場合、電池の起動時あるいは出力変動時などにおけるヒートショックへの耐性をより向上させることができる。即ち、耐久性および／または
20 は運転特性により優れる燃料電池とすることも可能である。なお、上述した部材とは、図 1 に示すセパレータや、燃料電池自体あるいは燃料電池に含まれる各部材間の気密性を保つガスケット、燃料電池に燃料や酸化剤を供給する、あるいは、燃料電池から未使用の燃料や酸化剤、反応によって生成した水、二酸化炭素などを排出するマニホールドなどである。また、上記部材に用いる金属は特に限定されず、部材の種類、発電
25 温度などに応じて設定すればよい。例えば、ステンレスなどを用いれば

よい。

本発明の燃料電池は、以下のように表現することもできる。

即ち、図 1 に示すように、本発明の燃料電池 11 は、アノード 13 と、カソード 14 と、アノード 13 とおよびカソード 14 に挟持された第 1 の固体酸化物 12 を含んでいる。図 4 に示すように、アノード 13 は、イオン伝導体 3 と、粒径が分布する範囲が互いに異なる複数の種類の金属粒子 22 とを含んでいる。ここで、複数の種類の金属粒子から選ばれる少なくとも 1 種の金属粒子 22a は、他の金属粒子 22b の表面に付着している。他の金属粒子 22b の表面に付着している少なくとも 1 種の金属粒子 22a はアノード触媒である（アノード触媒活性を有している）。また、他の金属粒子 22b は、導電経路をアノード中に形成する役割を担っている。第 1 の固体酸化物 12 およびイオン伝導体 3 は、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から選ばれるいずれかのイオン伝導性を有している。

粒径が分布する範囲が互いに異なる複数の種類の金属粒子 22 を含むとは、例えば、平均粒径が互いに異なる金属粒子を複数含むことをいう。例えば、図 4 に示す例では、平均粒径が相対的に大きい金属粒子 22b と、平均粒径が相対的に小さい金属粒子 22a との 2 種類の金属粒子を含むといえる。複数の種類の金属粒子間において、組成など、金属粒子を特定するその他の特性が異なってもよい。例えば、平均粒径および組成が互いに異なる金属粒子 22a および 22b を 2 種類含むともいえる。具体的には、金属粒子 22a は、上述したアノード触媒 1 と同様であればよく、金属粒子 22b は、上述した金属粒子 2 と同様であればよい。その他、イオン伝導体 3 についても同様である。

ここで、複数の種類の金属粒子の中で、少なくとも 1 種の金属粒子の平均粒径が、その他の金属粒子の平均粒径よりも小さいことが好ましい

。少なくとも1種の金属粒子はアノード触媒であるため、平均粒径をその他の金属粒子よりも小さくすることによって、低温における触媒活性の低下を抑制することができ、アノード触媒としての使用量を低減することができる。具体的には、例えば、少なくとも1種の金属粒子の平均
5 粒径が、上述したアノード触媒1の平均粒径と同様であればよい。具体的には、少なくとも1種の金属粒子22aのサイズは特に限定されず、平均粒径にして、例えば、2nm～400nmの範囲であればよく、2nm～20nmの範囲が好ましい。アノード触媒1の平均粒径の説明において上述した効果と同様の効果を得ることができる。なお、その他の
10 金属粒子がアノード触媒としての作用を有していてもよい。

次に、本発明の燃料電池の製造方法について説明する。本発明の燃料電池は、例えば、以下に示す方法によって製造することができる。

本発明の固体酸化物型燃料電池の製造方法は、アノード触媒を含むアノードと、カソードと、アノードおよびカソードに挟持された第1の固
15 体酸化物とを含む固体酸化物型燃料電池の製造方法であって、

- (i) アノード触媒となる元素の化合物を含む第1の溶液中に金属粒子を加えた後に化合物を還元することによって、金属粒子の表面にアノード触媒となる元素を析出させ、上記元素が付着した金属粒子を形成する工程と、
- 20 (ii) 金属粒子とイオン伝導体とを含む薄膜を形成する工程と、
- (iii) 薄膜とカソードとによって第1の固体酸化物を挟持するように、薄膜、カソードおよび第1の固体酸化物を配置して積層体を形成し、形成した積層体を熱処理することによって上記薄膜からアノード触媒を含むアノードを形成する工程を含んでいる。ここで、第1の固体酸化
25 物およびイオン伝導体は、酸化物イオン伝導性および水素イオン伝導性から選ばれるいずれかのイオン伝導性を有している。

このような製造方法とすることによって、低温における発電特性に優れた燃料電池を得ることができる。具体的には、上記工程（i）によれば、アノード触媒と金属粒子とを単に物理的に混合する場合に比べて、アノード触媒が金属粒子の表面に分散して付着する割合を高くすることができる。このため、金属粒子から分離したアノード触媒（即ち、触媒として機能が低いアノード触媒）が生じる割合を抑制することができるため、低温における触媒活性の低下が抑制され、触媒使用量を低減させたアノードとすることができる。即ち、アノードにサーメットを用いた場合に比べて、低温における発電特性に優れ、製造コストが低減された燃料電池を得ることができる。

本発明の固体酸化物型燃料電池の製造方法の一例を図 5 A～図 5 D に示す。

最初に、アノード触媒 1 となる元素の化合物を含む第 1 の溶液中に金属粒子 2 を加えた後に上記化合物を還元することによって、金属粒子 2 の表面にアノード触媒 1 となる元素を析出させ、図 5 A に示すように、アノード触媒 1 が表面に付着した金属粒子 2 を形成する（工程（i））。

次に、図 5 B に示すように、アノード触媒 1 が表面に付着した金属粒子 2 と、イオン伝導体とを含む薄膜 2 1 を形成する（工程（ii））。

次に、図 5 C に示すように、別に形成したカソード 1 4 と第 1 の固体酸化物 1 2 とを用い、薄膜 2 1 とカソード 1 4 とによって第 1 の固体酸化物 1 2 を挟持するように薄膜 2 1、カソード 1 4 および第 1 の固体酸化物 1 2 とを配置して積層体を形成し、形成した積層体を熱処理することによって薄膜 2 1 からアノード 1 3 を形成する（工程（iii））。

このようにして、アノード触媒を含むアノード 1 3 と、カソード 1 4 と、アノード 1 3 およびカソード 1 4 に挟持された第 1 の固体酸化物 1

2 とを含む固体酸化物型燃料電池 1 1 を形成することができる（図 5 D）。

カソード 1 4 および第 1 の固体酸化物 1 2 を形成する方法は、特に限定されない。一般的な固体酸化物型燃料電池の製造方法を用いればよく、カソードと第 1 の固体酸化物とを別々に形成してもよいし、カソードと第 1 の固体酸化物との積層体を形成してもよい。具体例については実施例に後述する（以降の工程における具体例についても同様である）。

上記工程（i）において、アノード触媒となる元素の化合物は、溶液を調製できる限り特に限定されない。例えば、塩化白金酸、塩化ルテニウム、酢酸スズ、タングステン酸、ヘキサクロロイリジウム酸ナトリウム、塩化ロジウム、硝酸パラジウム、酢酸銀および塩化金酸から選ばれる少なくとも 1 種を用いればよい。1 種類の化合物を用いれば、単体のアノード触媒を得ることができる。また、複数の種類の化合物を用いれば、合金のアノード触媒を得ることができる。例えば、塩化白金酸からは白金（Pt）を含むアノード触媒を得ることができる。同様に、塩化ルテニウムからはルテニウム（Ru）を、酢酸スズからはスズ（Sn）を、タングステン酸からはタングステン（W）を、ヘキサクロロイリジウム酸ナトリウムからはイリジウム（Ir）を、塩化ロジウムからはロジウム（Rh）を、硝酸パラジウムからはパラジウム（Pd）を、酢酸銀からは銀（Ag）を、塩化金酸からは金（Au）を含むアノード触媒を得ることができる。

アノード触媒となる元素の化合物を含む溶液における上記化合物の濃度は、好ましくは、 $0.005 \text{ mol/L} \sim 0.5 \text{ mol/L}$ の範囲である。溶液の溶媒には、例えば、水、エタノールなどを用いればよく、必要に応じて、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを添加してもよい。また、必要に応じて上記化合物を含む溶液の pH を調整してもよい。

。例えば、塩化白金酸水溶液を用いる場合、水酸化ナトリウムなどを加えることによって、pHを5程度に調整することが好ましい。

上記工程(i)において、上記化合物を含む溶液中に金属粒子を加える方法は特に限定されない。例えば、単純に混合すればよい。また、上記化合物を還元する方法は、例えば、過酸化水素水、酸(例えば、酢酸)、アルカリ(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム)などを上記化合物および上記金属粒子を含む溶液に加えればよい。上記溶液中において上記化合物を還元することによって、アノード触媒が表面に付着した金属粒子を形成することができる。

10 上記工程(ii)において、上記金属粒子とイオン伝導体とを含む薄膜21を形成する方法は、特に限定されない。例えば、金属繊維のメッシュをディッピングして形成してもよい。あるいは、任意の基材上に印刷法などの方法を用いて薄膜を形成すればよい。この場合、基材は任意の時点において薄膜と分離すればよい。また、薄膜中には、必要に応じて、導電材として金属繊維メッシュなどを加えてもよい。なお、形成する薄膜の厚さは、アノードとして必要な厚さであればよく、図5Dに示すような平板状のアノード13である場合、例えば、 $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ の範囲である。

薄膜に加えるイオン伝導体は、本発明の燃料電池において説明したように、例えば、第2の固体酸化物であればよい。

上記工程(iii)において、積層体を形成する方法は、特に限定されない。例えば、単に積層すればよい。また、必要に応じて、プレスを行ってもよく、プレスには加熱を併用してもよい。

上記工程(iii)における熱処理は、例えば、空気雰囲気下において、アノード触媒および金属粒子の融点以下で行えばよい。具体的には、例えば、 $950^{\circ}\text{C}\sim 1400^{\circ}\text{C}$ の範囲で行えばよい。熱処理の時間は、

例えば、30分～180分の範囲である。熱処理を行うことによって、薄膜21からアノード13が形成され、本発明の燃料電池を得ることができる。

5 金属粒子2の組成（金属粒子2に含まれる元素）は、上述したように、発電時におけるアノードの内部の環境に耐えることができ、金属粒子2が導電性を有する限り特に限定されない。具体的には、例えば、金属粒子2が、Ni、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を含んでいればよい。より具体的には、例えば、金属粒子2が、Ni単体、Co単体、Fe単体、NiFe合金、NiCo合金、NiFeCo合金などであればよい。このような構成とすることによって、低温における発電特性により優れる燃料電池を得ることができる。得られた燃料電池が発電特性により優れる具体的な理由は上述した通りである。

15 本発明の製造方法では、イオン伝導体が第2の固体酸化物である場合に、上記工程(ii)が、(a)第2の固体酸化物となる元素の化合物を含む第2の溶液に金属粒子を加え、第2の溶液中の溶媒を除去した後に熱処理を行うことによって、金属粒子と第2の固体酸化物とを含む薄膜を形成する工程を含んでもよい。

20 上記工程(a)において、第2の固体酸化物となる元素の化合物は、溶液を調製できる限り特に限定されない。例えば、酢酸セリウム、塩化ランタン、塩化サマリウム、酢酸バリウム、硫酸ジルコニウムおよび塩化ガドリニウムから選ばれる少なくとも1種を用いればよい。複数の種類の化合物を用いる場合、必要な第2の固体酸化物の組成（組成比）に応じて、溶液中における各々の化合物の割合を設定すればよい。

25 第2の固体酸化物となる元素の化合物を含む溶液における上記化合物の濃度は、例えば、0.005mol/L～1mol/Lの範囲である。溶液の溶媒には、例えば、水を用いればよい。また、上記工程(a)

において、上記化合物を含む溶液中に、表面にアノード触媒が付着した金属粒子を加える方法は特に限定されない。例えば、単純に混合すればよい。また、溶媒（上記溶液が水溶液である場合は水分）を除去する方法も特に限定されない。

- 5 上記工程（a）における熱処理は、例えば、空気雰囲気下において、
800℃～1000℃の範囲で行えばよい。熱処理の時間は、例えば、
30分～180分の範囲である。熱処理を行うことによって、第2の固体酸化物と金属粒子とを含む薄膜21を形成することができる。

- 10 本発明の製造方法では、上記工程（iii）の代わりに、（III）薄膜を
熱処理することによって、薄膜からアノード触媒を含むアノードを形成
する工程と、（IV）形成したアノードとカソードとによって第1の固体
酸化物を挟持するように、アノード、カソードおよび第1の固体酸化物
を積層する工程とを含んでいてもよい。このような製造方法とすること
15 によっても、低温における発電特性に優れる固体酸化物型燃料電池を得
ることができる。この場合、上記工程（III）における熱処理は、上記
工程（iii）における熱処理と同様であればよい。また、上記工程（IV
）において、アノードとカソードとによって第1の固体酸化物を挟持す
るように各部材を積層する方法は、上記工程（iii）において積層体を
形成する方法と同様であればよい。

- 20 なお、本発明の製造方法では、カソード触媒、金属粒子、第1の固体
酸化物、イオン伝導体、第2の固体酸化物、セパレータなどの各部材に
は、本発明の燃料電池において上述した材料を用いればよい。

（実施例）

- 25 以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明
は以下に示す実施例に限定されない。

本実施例では、以下に示す各方法を用いて燃料電池を作製し（サンプ

ル 1 ～ サンプル 20)、各燃料電池の発電特性(発電温度依存性)を評価した。最初に、各サンプルの作製方法を示す。なお、サンプル 20 は、従来の燃料電池であり、比較例である。

ー サンプル 1 ー

5 最初に、カソードと第 1 の固体酸化物との積層体を形成した。

まず、平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ 以下の LaMnO_3 粒子と、平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ 以下の $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ 粒子と、平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ のカーボン粉末(日本カーボン製)とを混合し、さらにプロピレングリコールを添加、混合することによって、上記材料が含まれるペーストを作製した。次に、
10 石英ガラス基板上に印刷法を用いて上記ペーストを塗布し、熱処理(120°C 、 60 分)することによって、厚さ 1mm の乾燥膜を形成した。次に、空気雰囲気下において熱処理(1350°C 、 60 分)することによって、 LaMnO_3 粒子と $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ 粒子とを焼結させ、石英ガラス基板から分離して厚さ 1mm のカソード($\text{LaMnO}_3/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ 粒子複合多孔質膜、平均孔径 $10\ \mu\text{m}$)を形成した。
15 このとき、カーボン粉末は酸化によって焼き飛ばされた。続いて、形成したカソード上に、スパッタリング法を用いて、第 1 の固体電解質である $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ 緻密膜(厚さ $10\ \mu\text{m}$)を形成し、カソードと第 1 の固体酸化物との積層体を形成した。このとき、スパッタリングの
20 ターゲットには $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ 焼結体を用いた。

カソードおよび第 1 の固体酸化物の積層体とは別に、アノード触媒と第 2 の固体電解質と金属粒子とを含む薄膜を作製した。

まず、塩化白金酸水溶液(濃度 0.02mol/L : 田中貴金属製)に水酸化ナトリウム水溶液を加えて $\text{pH} 5$ に調製した。次に、金属粒子
25 として平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の Ni 粒子を加えた後、還元処理を行う(過酸化水素水を加える)ことによって、アノード触媒として平均粒径 5nm の

Ptが付着した金属粒子を形成した。なお、Ni粒子上にPt粒子が付着していることや、付着しているPt粒子の平均粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）、X線回折法（XRD）などにより確認した。

- 5 次に、上記Ni粒子と、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ 粒子と、平均粒径 $10\mu\text{m}$ のカーボン粉末（日本カーボン製）とを、重量比で $1:1.37:0.15$ の割合で混合し、さらにプロピレングリコールを添加、混合することによって、上記材料が含まれるスラリーを作製した。このスラリー中に、平均線径 $130\mu\text{m}$ のワイヤーからなる平均
- 10 厚さ $260\mu\text{m}$ のNiメッシュを浸漬して引き出し、Niメッシュ上にスラリーの膜を形成した。次に、全体を熱処理（ 120°C 、60分）することによって、Ni粒子が30体積%、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ 粒子が50体積%、カーボン粒子が20体積%の乾燥膜（厚さ 0.3mm ）を形成した。
- 15 このようにして形成した薄膜を裁断した後に、別に形成したカソードと第1の固体酸化物との積層体における第1の固体酸化物上に配置した。続けて、軽くプレスした後に空气中で熱処理（ 900°C 、1時間）することによって、上記乾燥膜中のカーボン粉末を酸化して焼き飛ばし、上記Ni粒子と $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ 粒子とを焼結して厚さ 0.3mm
- 20 のアノード（ $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ 粒子/Pt付着Ni粒子複合多孔質膜、平均孔径 $10\mu\text{m}$ ）を形成した。即ち、アノードとカソードとによって第1の固体酸化物が挟持された積層体（膜電極接合体）が形成できた。

- このようにして形成した積層体を用いて、図1に示すような燃料電池
- 25 を作製した。基板にはアルミナを、セパレータにはステンレスを用いた。また、積層体の膜面に垂直な方向から見た積層体のサイズは、 20m

m × 20 mmとした。

ーサンプル 2ー

サンプル 1 と同様にして、図 1 に示すような燃料電池を作製した。

ただし、塩化白金酸水溶液の代わりに、塩化白金酸水溶液ー塩化ルテ
5 ニウム（関東化学製）水溶液を用いた（Pt と Ru との原子組成比が、
5 : 5）。塩化白金酸水溶液ー塩化ルテニウム水溶液は、塩化白金酸水
溶液（濃度 0.02 mol/L）に水酸化ナトリウム水溶液を加えて p
H 5 に調製した後、塩化ルテニウム水溶液（濃度 0.02 mol/L）
を添加することによって調製した。なお、サンプル 1 と同様に、SEM
10 、TEM、XRD などにより確認したところ、金属粒子である Ni 粒子
には、平均粒径 20 nm の Pt Ru 合金粒子が付着していた。

ーサンプル 3ー

サンプル 1 と同様にして、図 1 に示すような燃料電池を作製した。

ただし、塩化白金酸水溶液の代わりに、塩化白金酸水溶液ー酢酸スズ
15 （関東化学製）水溶液を用いた（Pt と Sn の原子組成比が、5 : 5）
。塩化白金酸水溶液ー酢酸スズ水溶液は、塩化白金酸水溶液（濃度 0.
02 mol/L）に水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH 5 に調製した
後、酢酸スズ水溶液（濃度 0.02 mol/L）を添加することによっ
て調製した。なお、サンプル 1 と同様に、SEM、TEM、XRD など
20 により確認したところ、金属粒子である Ni 粒子には、平均粒径 20 n
m の Pt Sn 合金粒子が付着していた。

ーサンプル 4ー

サンプル 1 と同様にして、図 1 に示すような燃料電池を作製した。

ただし、塩化白金酸水溶液の代わりに、塩化白金酸水溶液ータングス
25 テン酸（関東化学製）水溶液を用いた（Pt と W の原子組成比が、5 :
5）。塩化白金酸水溶液ータングステン酸水溶液は、塩化白金酸水溶液

(濃度 0.02 mol/L) に水酸化ナトリウム水溶液を加えて $\text{pH } 5$ に調製した後、タングステン酸水溶液 (濃度 0.02 mol/L) を添加することによって調製した。なお、サンプル 1 と同様に、SEM、TEM、XRD などにより確認したところ、金属粒子である Ni 粒子には、平均粒径 20 nm の PtW 合金粒子が付着していた。

ーサンプル 5ー

サンプル 1 と同様にして、図 1 に示すような燃料電池を作製した。

ただし、塩化白金酸水溶液の代わりに、ヘキサクロロイリジウム酸ナトリウム (関東化学製) 水溶液を用いた。ヘキサクロロイリジウム酸ナトリウム水溶液 (濃度 0.02 mol/L) に水酸化ナトリウム水溶液を加えて $\text{pH } 5$ に調製した後、Ni 粒子を加え、還元処理を行う (過酸化水素を加える) ことによって、Ir 付着 Ni 粒子を得た。サンプル 1 と同様に、SEM、TEM、XRD などにより確認したところ、Ni 粒子には、平均粒径 20 nm の Ir 粒子が付着していた。

15 ーサンプル 6ー

サンプル 1 と同様にして、図 1 に示すような燃料電池を作製した。

ただし、塩化白金酸水溶液の代わりに、ヘキサクロロイリジウム酸ナトリウム水溶液ー塩化ルテニウム水溶液を用いた (Ir と Ru の原子組成比が、 $5 : 5$)。ヘキサクロロイリジウム酸ナトリウム水溶液ー塩化ルテニウム水溶液は、ヘキサクロロイリジウム酸ナトリウム水溶液 (濃度 0.02 mol/L) に水酸化ナトリウム水溶液を加えて $\text{pH } 5$ に調製した後、塩化ルテニウム水溶液 (濃度 0.02 mol/L) を添加することによって調製した。なお、サンプル 1 と同様に、SEM、TEM、XRD などにより確認したところ、金属粒子である Ni 粒子には、平均粒径 20 nm の IrRu 合金粒子が付着していた。

25 ーサンプル 7ー

サンプル 1 と同様にして、図 1 に示すような燃料電池を作製した。

ただし、塩化白金酸水溶液の代わりに、ヘキサクロロイリジウム酸ナトリウム水溶液－酢酸スズ水溶液を用いた（I r と S n の原子組成比が、5 : 5）。ヘキサクロロイリジウム酸ナトリウム水溶液－酢酸スズ水

5 溶液は、ヘキサクロロイリジウム酸ナトリウム水溶液（濃度 0. 0 2 m o l / L）に水酸化ナトリウム水溶液を加えて p H 5 に調製した後、酢酸スズ水溶液（濃度 0. 0 2 m o l / L）を添加することによって調製した。なお、サンプル 1 と同様に、S E M、T E M、X R D などにより確認したところ、金属粒子である N i 粒子には、平均粒径 2 0 n m の I

10 r S n 合金粒子が付着していた。

－サンプル 8－

サンプル 1 と同様にして、図 1 に示すような燃料電池を作製した。

ただし、塩化白金酸水溶液の代わりに、ヘキサクロロイリジウム酸ナトリウム水溶液－タングステン酸水溶液を用いた（I r と W の原子組成比が、5 : 5）。ヘキサクロロイリジウム酸ナトリウム水溶液－タング

15 ステン酸水溶液は、ヘキサクロロイリジウム酸ナトリウム水溶液（濃度 0. 0 2 m o l / L）に水酸化ナトリウム水溶液を加えて p H 5 に調製した後、タングステン酸水溶液（濃度 0. 0 2 m o l / L）を添加することによって調製した。なお、サンプル 1 と同様に、S E M、T E M、

20 X R D などにより確認したところ、金属粒子である N i 粒子には、平均粒径 2 0 n m の I r W 合金粒子が付着していた。

－サンプル 9－

サンプル 1 と同様にして、図 1 に示すような燃料電池を作製した。

ただし、塩化白金酸水溶液の代わりに、塩化ロジウム（関東化学製）

25 水溶液を用いた。塩化ロジウム水溶液（濃度 0. 0 2 m o l / L）に水酸化ナトリウム水溶液を加えて p H 5 に調製した後、N i 粒子を加え、

還元処理を行う（過酸化水素を加える）ことによって、Rh付着Ni粒子を得た。サンプル1と同様に、SEM、TEM、XRDなどにより確認したところ、Ni粒子には、平均粒径20nmのRh粒子が付着していた。

5 ーサンプル10ー

サンプル1と同様にして、図1に示すような燃料電池を作製した。

ただし、塩化白金酸水溶液の代わりに、硝酸パラジウム（関東化学製）水溶液を用いた。硝酸パラジウム水溶液（濃度0.02mol/L）に水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH5に調製した後、Ni粒子を加え、還元処理を行う（過酸化水素を加える）ことによって、Pd付着Ni粒子を得た。サンプル1と同様に、SEM、TEM、XRDなどにより確認したところ、Ni粒子には、平均粒径20nmのPd粒子が付着していた。

ーサンプル11ー

15 サンプル1と同様にして、図1に示すような燃料電池を作製した。

ただし、塩化白金酸水溶液の代わりに、酢酸銀（関東化学製）水溶液を用いた。酢酸銀水溶液（濃度0.02mol/L）に水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH5に調製した後、Ni粒子を加え、還元処理を行う（過酸化水素を加える）ことによって、Ag付着Ni粒子を得た。サンプル1と同様に、SEM、TEM、XRDなどにより確認したところ、Ni粒子には、平均粒径20nmのAg粒子が付着していた。

ーサンプル12ー

サンプル1と同様にして、図1に示すような燃料電池を作製した。

ただし、塩化白金酸水溶液の代わりに、塩化金酸水溶液（田中貴金属製）を用いた。塩化金酸水溶液（濃度0.02mol/L）に水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH5に調製した後、Ni粒子を加え、還元処

理を行う（過酸化水素を加える）ことによって、Au付着Ni粒子を得た。サンプル1と同様に、SEM、TEM、XRDなどにより確認したところ、Ni粒子には、平均粒径20nmのAu粒子が付着していた。

－サンプル13－

5 サンプル1と同様にして、図1に示すような燃料電池を作製した。

ただし、金属粒子としてNi粒子の代わりに、平均粒径1μmのCo粒子を用いた。なお、サンプル1と同様に、SEM、TEM、XRDなどにより確認したところ、金属粒子であるCo粒子には、平均粒径20nmのPt粒子が付着していた。

10 －サンプル14－

サンプル1と同様にして、図1に示すような燃料電池を作製した。

ただし、金属粒子としてNi粒子の代わりに、平均粒径1μmのFe粒子を用いた。なお、サンプル1と同様に、SEM、TEM、XRDなどにより確認したところ、金属粒子であるFe粒子には、平均粒径20nmのPt粒子が付着していた。

15 －サンプル15－

サンプル1と同様にして、図1に示すような燃料電池を作製した。

ただし、アノード作製に用いたCe_{0.9}Gd_{0.1}O₂粒子の代わりに、平均粒径1μmのCe_{0.9}La_{0.1}O₂粒子を用いた。アノードの平均孔径はサンプル1と同様であった。

20 －サンプル16－

サンプル1と同様にして、図1に示すような燃料電池を作製した。

ただし、アノード作製に用いたCe_{0.9}Gd_{0.1}O₂粒子の代わりに、平均粒径1μmのCe_{0.8}Sm_{0.2}O₂粒子を用いた。アノードの平均孔径はサンプル1と同様であった。

25 －サンプル17－

サンプル1と同様にして、図1に示すような燃料電池を作製した。

ただし、アノード作製に用いた $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ 粒子の代わりに、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の $\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ 粒子を用いた。アノードの平均孔径はサンプル1と同様であった。

5 —サンプル18—

サンプル1と同様にして、図1に示すような燃料電池を作製した。

ただし、アノード作製に用いた $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ 粒子の代わりに、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ 粒子を用いた。アノードの平均孔径はサンプル1と同様であった。

10 —サンプル19—

サンプル1と同様にして、図1に示すような燃料電池を作製した。

ただし、塩化白金酸水溶液（濃度 0.02mol/L ）に水酸化ナトリウム水溶液を加えて $\text{pH}5$ に調製し、 Ni 粒子を加えた後の還元処理時間を調整することによって、付着する Pt の平均粒径を 2nm 、 20nm および 400nm に変えて作製した。なお、サンプル1と同様に平均粒径の確認は、SEM、TEM、XRDなどで行った。

15 —サンプル20（比較例）—

比較例であるサンプル20として、上述の文献Aに開示されている燃料電池を作製した。より具体的には、アノードには、平均粒径 $1\mu\text{m}$ のニッケルと $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 粒子とからなる多孔質サーメットを用い、電解質（第1の固体酸化物）には厚さ $20\mu\text{m}$ の $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 酸化物を用いた。また、カソードには、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CO}_3$ および $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ からなる多孔質膜を用いた。製造方法は、文献Aに従った。その他の部材、および、電解質、アノードおよびカソードの両電極のサイズなどは、サンプル1～19と同一とした。

25 。

5 以上のように準備した各サンプルに対して、燃料として水素を、酸化
剤として空気をを用い、実際に発電を行った。また、発電に際しては、発
電温度を 400℃および600℃とし、利用率をアノード側70%、カ
ソード側40%とした。サンプル1およびサンプル20（比較例）の発
電特性の結果を図4に示す。

10 図4に示すように、比較例であるサンプル20に比べてサンプル1の
方が発電特性に優れる結果となった。なかでも発電温度が400℃の場
合に、サンプル20の出力が大きく低下したのに対して、サンプル1で
は低下の度合いが大幅に軽減できた。サンプル20に比べてサンプル1
では、低温における触媒活性の低下が抑制できると考えられる。

同様にサンプル1～サンプル18およびサンプル20の発電結果につ
いて、以下の表1に示す。表1では、各発電温度における最大出力（W
／cm²）を示す。

15

20

25

(表 1)

サンプル No.	600℃最大出力 (W/cm ²)	400℃最大出力 (W/cm ²)
1	0.41	0.2
2	0.5	0.27
3	0.49	0.26
4	0.47	0.24
5	0.41	0.2
6	0.49	0.2
7	0.5	0.22
8	0.45	0.2
9	0.41	0.18
10	0.41	0.18
11	0.38	0.1
12	0.39	0.18
13	0.41	0.2
14	0.41	0.2
15	0.4	0.2
16	0.4	0.2
17	0.41	0.25
18	0.4	0.2
20	0.38	0.03

表 1 に示すように、サンプル 2 ～サンプル 18 の各サンプルにおいても、サンプル 1 とほぼ同様の結果が得られた。

- 5 次に、サンプル 1 (Pt 平均粒径 5 nm) およびサンプル 19 (Pt 平均粒径 2 nm、20 nm、400 nm) における最大出力 (発電温度 400℃および 600℃) の結果を図 7 に、サンプル 1 およびサンプル 19 における、アノード中の Pt の使用量の値を図 8 に示す。

- 10 図 7 に示すように、アノード触媒として金属粒子の表面に付着している Pt の平均粒径が 2 nm ～ 400 nm の範囲において、ほぼ同様の発電特性が得られることがわかった。この結果から、アノード触媒である Pt の触媒活性は、発電温度 400℃～ 600℃の範囲において、平均

粒径に対して依存しないことがわかった。この理由は明確ではないが、金属粒子の表面を水素原子が移動しやすくなることによって、Ptの表面積の低下を補うように少ない表面積でも高い触媒活性を示すようになっていることが考えられる。また、図8に示すように、Ptの平均粒径が小さくなるほど、発電特性を保持したままPtの使用量を低減できることがわかった。この現象は、金属粒子上においてPtが付着する点が反応時間の経過によっても増大しないことによると考えられる。反応時間を長くした場合、新たなPt粒子の付着は抑制されるようであるが、生成したPt粒子は成長する傾向にある。このため、金属粒子に付着したPt粒子数が、Ptの平均粒径が増加した場合でもほぼ同一であることがPtの使用量を低減できる理由として考えられる。

本発明は、その意図および本質的な特徴から逸脱しない限り、他の実施形態に適用しうる。この明細書に開示されている実施形態は、あらゆる点で説明的なものであってこれに限定されない。本発明の範囲は、上記説明ではなく添付したクレームによって示されており、クレームと均等な意味および範囲にあるすべての変更はそれに含まれる。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、より低温（例えば、200℃～600℃の範囲、好ましくは400℃～600℃の範囲）においても発電特性に優れる固体酸化物型燃料電池と、その製造方法とを提供することができる。また、本発明の固体酸化物型燃料電池は、その特長から、様々な用途の電源、例えば、自動車用の電源や携帯機器用の電源として用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. アノードと、カソードと、前記アノードおよび前記カソードに挟持された第1の固体酸化物とを含み、
- 5 前記アノードは、金属粒子とアノード触媒とイオン伝導体とを含み、
前記金属粒子の表面には前記アノード触媒が付着している固体酸化物型燃料電池。
2. 前記金属粒子の組成と、前記アノード触媒の組成とが異なる請求
10 項1に記載の固体電解質型燃料電池。
3. 前記アノード触媒が、Pt、Ir、Rh、Pd、AgおよびAu
から選ばれる少なくとも1種の元素を含む請求項1に記載の固体酸化物
型燃料電池。
- 15 4. 前記アノード触媒が、PtRu、PtSn、PtRe、PtOs
、PtW、IrRu、IrSnおよびIrWから選ばれる少なくとも1
種の合金を含む請求項1に記載の固体酸化物型燃料電池。
- 20 5. 前記アノード触媒の平均粒径が、2nm～400nmの範囲であ
る請求項1に記載の固体酸化物型燃料電池。
6. 前記金属粒子が、Ni、CoおよびFeから選ばれる少なくとも
1種の元素を含む請求項1に記載の固体酸化物型燃料電池。
- 25 7. 前記金属粒子の平均粒径が、前記アノード触媒の平均粒径よりも

大きい請求項 1 に記載の固体酸化物型燃料電池。

8. 前記イオン伝導体が、第 2 の固体酸化物である請求項 1 に記載の固体酸化物型燃料電池。

5

9. 前記第 2 の固体酸化物が、Ce を含む請求項 8 に記載の固体酸化物型燃料電池。

10. 前記第 2 の固体酸化物が、式 $Ce_{1-x}M_xO_{2-\alpha}$ によって示される組成を有する請求項 9 に記載の固体酸化物型燃料電池。

ただし、M は、Gd、La および Sm から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、

x および α は、以下の式を満たす数値である。

$$0 < x < 1$$

15 $0 \leq \alpha < 2$

11. 前記第 2 の固体酸化物が、式 $Ba(Zr_{1-x'}Ce_{x'})_{1-y'}Gd_yO_{3-\alpha}$ によって示される組成を有する請求項 9 に記載の固体酸化物型燃料電池。

20 ただし、 x' 、 y' および α は、以下の式を満たす数値である。

$$0 < x' < 1$$

$$0 < y' < 1$$

$$0 \leq \alpha < 3$$

25 12. 前記第 2 の固体酸化物が、式 $La_{x''}Sr_{1-x''}Ga_{y''}Mg_{1-y''}Co_zO_{3-\alpha}$ によって示される組成を有する請求項 8 に記載の固

体酸化物型燃料電池。

ただし、 x'' 、 y'' 、 z および α は、以下の式を満たす数値である。

$$0 < x'' < 1$$

5 $0 < y'' < 1$

$$0 < z < 1$$

$$0 < \alpha < 3$$

1 3. 前記第 1 の固体酸化物の組成と前記第 2 の固体酸化物の組成と
10 が互いに異なる請求項 8 に記載の固体酸化物型燃料電池。

1 4. アノードと、カソードと、前記アノードおよび前記カソードに
狭持された第 1 の固体酸化物とを含み、

前記アノードは、イオン伝導体と、粒径が分布する範囲が互いに異な
15 る複数の種類の金属粒子とを含み、

前記複数の種類の金属粒子から選ばれる少なくとも 1 種の金属粒子は
、他の前記金属粒子の表面に付着しており、

前記表面に付着している前記少なくとも 1 種の金属粒子はアノード触
媒である固体酸化物型燃料電池。

20

1 5. 前記複数の種類の金属粒子の中で、前記少なくとも 1 種の金属
粒子の平均粒径が、その他の金属粒子の平均粒径よりも小さい請求項 1
4 に記載の固体酸化物型燃料電池。

25 1 6. 前記少なくとも 1 種の金属粒子の平均粒径が、 $2 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$
の範囲である請求項 1 4 に記載の固体酸化物型燃料電池。

17. アノード触媒を含むアノードと、カソードと、前記アノードおよび前記カソードに挟持された第1の固体酸化物とを含む固体酸化物型燃料電池の製造方法であって、

5 (i) アノード触媒となる元素の化合物を含む第1の溶液中に金属粒子を加えた後に前記化合物を還元することによって、前記金属粒子の表面に前記元素を析出させ、前記元素が付着した前記金属粒子を形成する工程と、

(ii) 前記金属粒子とイオン伝導体とを含む薄膜を形成する工程と、

10 (iii) 前記薄膜とカソードとによって第1の固体酸化物を挟持するように、前記薄膜、前記カソードおよび前記第1の固体酸化物を配置して積層体を形成し、形成した前記積層体を熱処理することによって前記薄膜からアノード触媒を含むアノードを形成する工程とを含む固体酸化物型燃料電池の製造方法。

15

18. 前記イオン伝導体が、第2の固体酸化物である請求項17に記載の固体酸化物型燃料電池の製造方法。

19. 前記アノード触媒となる元素の化合物が、塩化白金酸、塩化ル
20 テニウム、酢酸スズ、タングステン酸、ヘキサクロロイリジウム酸ナトリウム、塩化ロジウム、硝酸パラジウム、酢酸銀および塩化金酸から選ばれる少なくとも1種である請求項17に記載の固体酸化物型燃料電池の製造方法。

25 20. 前記金属粒子が、Ni、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を含む請求項17に記載の固体酸化物型燃料電池の製造方

法。

21. 前記工程 (ii) が、

(a) 第2の固体酸化物となる元素の化合物を含む第2の溶液中に前
5 記金属粒子を加え、前記第2の溶液中の溶媒を除去した後に熱処理を行
うことによって、前記金属粒子と前記第2の固体酸化物とを含む薄膜を
形成する工程を含む請求項18に記載の固体酸化物型燃料電池の製造方
法。

10 22. 前記第2の固体酸化物となる元素の化合物が、酢酸セリウム、
塩化ランタン、塩化サマリウム、酢酸バリウム、硫酸ジルコニウムおよ
び塩化ガドリニウムから選ばれる少なくとも1種である請求項21に記
載の固体酸化物型燃料電池の製造方法。

15 23. アノード触媒を含むアノードと、カソードと、前記アノードお
よび前記カソードに挟持された第1の固体酸化物とを含む固体酸化物型
燃料電池の製造方法であって、

(I) アノード触媒となる元素の化合物を含む溶液中に金属粒子を加
えた後に前記化合物を還元することによって、前記金属粒子の表面に前
20 記元素を析出させ、前記元素が付着した前記金属粒子を形成する工程と

(II) 前記金属粒子とイオン伝導体とを含む薄膜を形成する工程と、

(III) 前記薄膜を熱処理することによって、前記薄膜からアノード
触媒を含むアノードを形成する工程と、

25 (IV) 形成した前記アノードとカソードとによって第1の固体酸化物
を挟持するように、前記アノード、前記カソードおよび前記第1の固体

酸化物を積層する工程とを含む固体酸化物型燃料電池の製造方法。

補正書の請求の範囲

補正書の請求の範囲〔2004年10月22日(22.10.04)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1は補正された；出願当初の請求の範囲2, 7, 14, 15及び16は取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。(3頁)〕

1. (補正後) アノードと、カソードと、前記アノードおよび前記カソードに挟持された第1の固体酸化物とを含み、
- 5 前記アノードは、金属粒子とアノード触媒とイオン伝導体とを含み、
前記金属粒子の表面には前記アノード触媒が付着しており、
前記金属粒子の組成と、前記アノード触媒の組成とが異なり、
前記金属粒子の平均粒径が、前記アノード触媒の平均粒径よりも大きい固体酸化物型燃料電池。
- 10 2. (削除)
3. 前記アノード触媒が、Pt、Ir、Rh、Pd、AgおよびAuから選ばれる少なくとも1種の元素を含む請求項1に記載の固体酸化物型
15 燃料電池。
4. 前記アノード触媒が、PtRu、PtSn、PtRe、PtOs、
PtW、IrRu、IrSnおよびIrWから選ばれる少なくとも1種の合金を含む請求項1に記載の固体酸化物型燃料電池。
- 20 5. 前記アノード触媒の平均粒径が、2nm～400nmの範囲である請求項1に記載の固体酸化物型燃料電池。
6. 前記金属粒子が、Ni、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1
25 種の元素を含む請求項1に記載の固体酸化物型燃料電池。

7. (削除)

8. 前記イオン伝導体が、第2の固体酸化物である請求項1に記載の固体酸化物型燃料電池。

5

9. 前記第2の固体酸化物が、Ceを含む請求項8に記載の固体酸化物型燃料電池。

10. 前記第2の固体酸化物が、式 $Ce_{1-x}M_xO_{2-\alpha}$ によって示される組成を有する請求項9に記載の固体酸化物型燃料電池。

ただし、Mは、Gd、LaおよびSmから選ばれる少なくとも1種の元素であり、

xおよび α は、以下の式を満たす数値である。

$$0 < x < 1$$

15 $0 \leq \alpha < 2$

11. 前記第2の固体酸化物が、式 $Ba(Zr_{1-x'}Ce_{x'})_{1-y'}Gd_yO_{3-\alpha}$ によって示される組成を有する請求項9に記載の固体酸化物型燃料電池。

20 12. 前記第2の固体酸化物が、式 $Ba(Zr_{1-x'}Ce_{x'})_{1-y'}Gd_yO_{3-\alpha}$ によって示される組成を有する請求項9に記載の固体酸化物型燃料電池。

$$0 < x' < 1$$

$$0 < y' < 1$$

$$0 \leq \alpha < 3$$

25 12. 前記第2の固体酸化物が、式 $La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y-z}Co_zO_{3-\alpha}$ によって示される組成を有する請求項8に記載の固体酸化物型燃料電池。

物型燃料電池。

ただし、 x'' 、 y'' 、 z および α は、以下の式を満たす数値である。

$$0 < x'' < 1$$

$$0 < y'' < 1$$

5 $0 < z < 1$

$$0 < \alpha < 3$$

1 3. 前記第 1 の固体酸化物の組成と前記第 2 の固体酸化物の組成とが互いに異なる請求項 8 に記載の固体酸化物型燃料電池。

10

1 4. (削除)

1 5. (削除)

15 1 6. (削除)

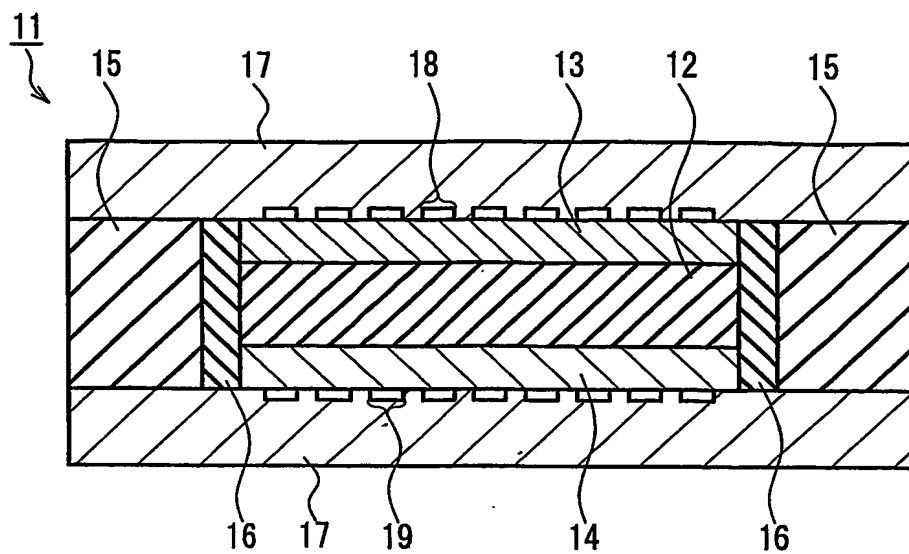


FIG. 1

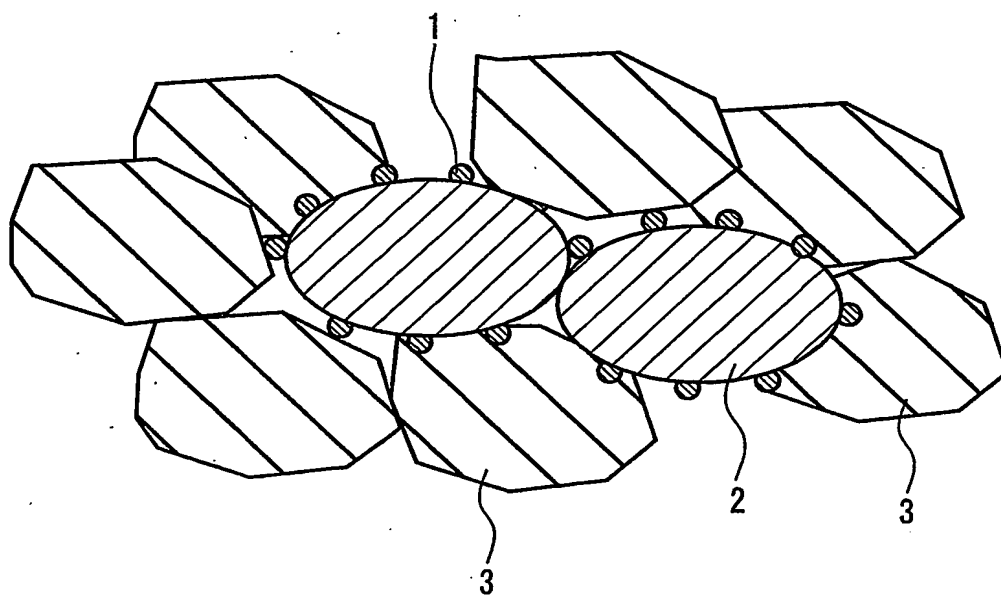


FIG. 2

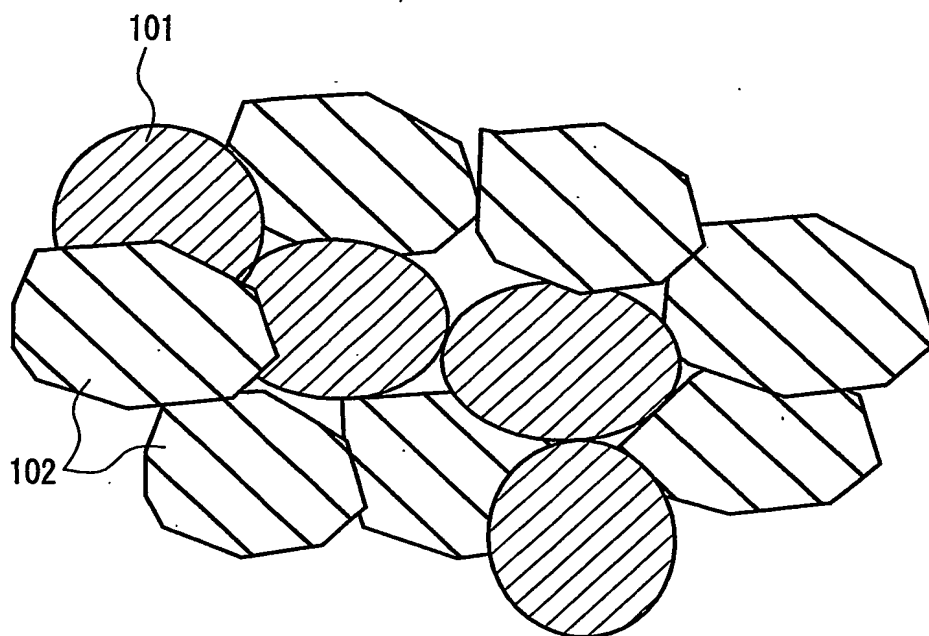


FIG. 3

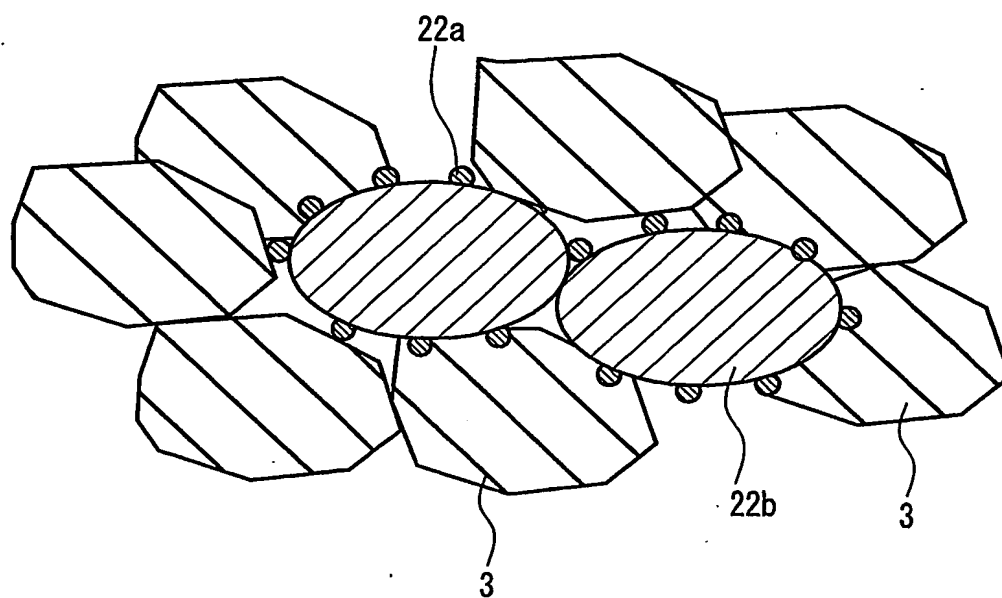


FIG. 4

FIG. 5A

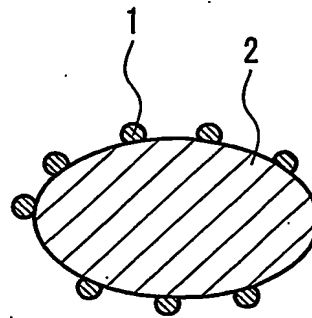


FIG. 5B



FIG. 5C

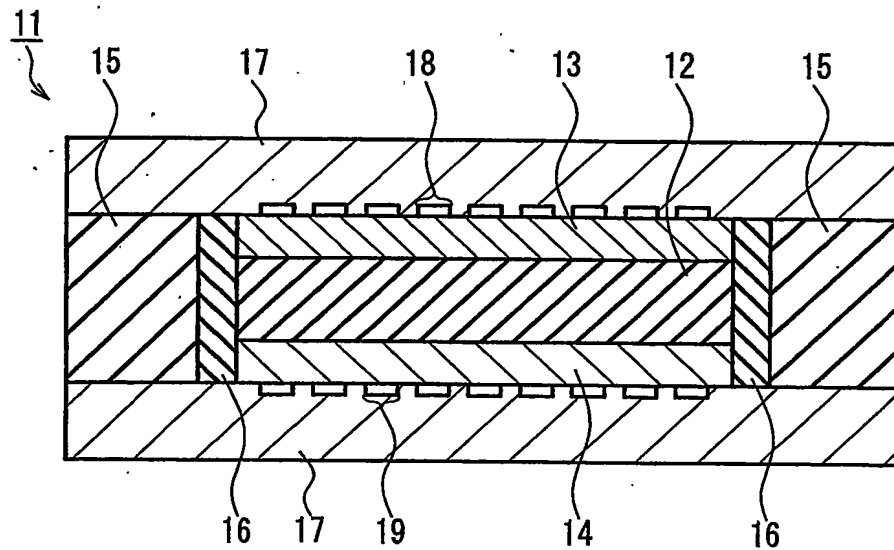
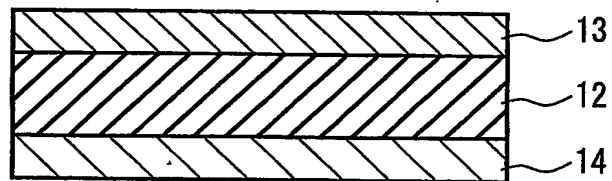


FIG. 5D

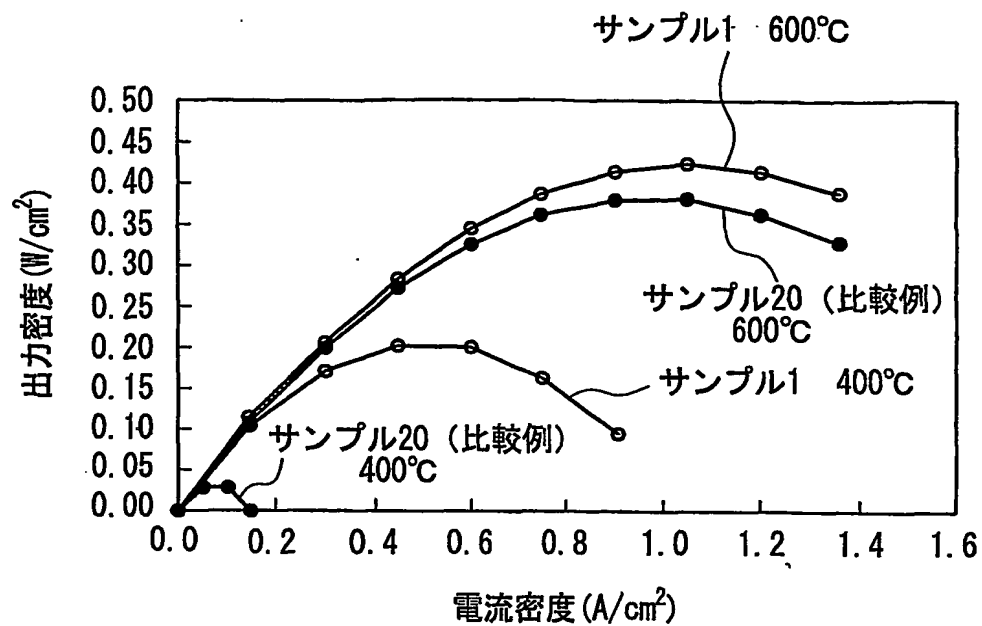


FIG. 6

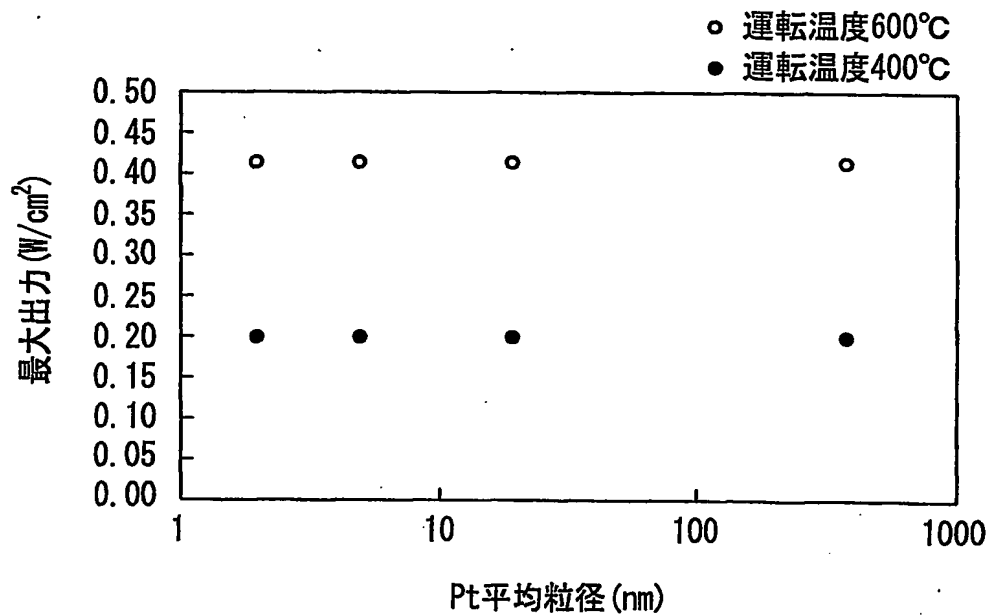


FIG. 7

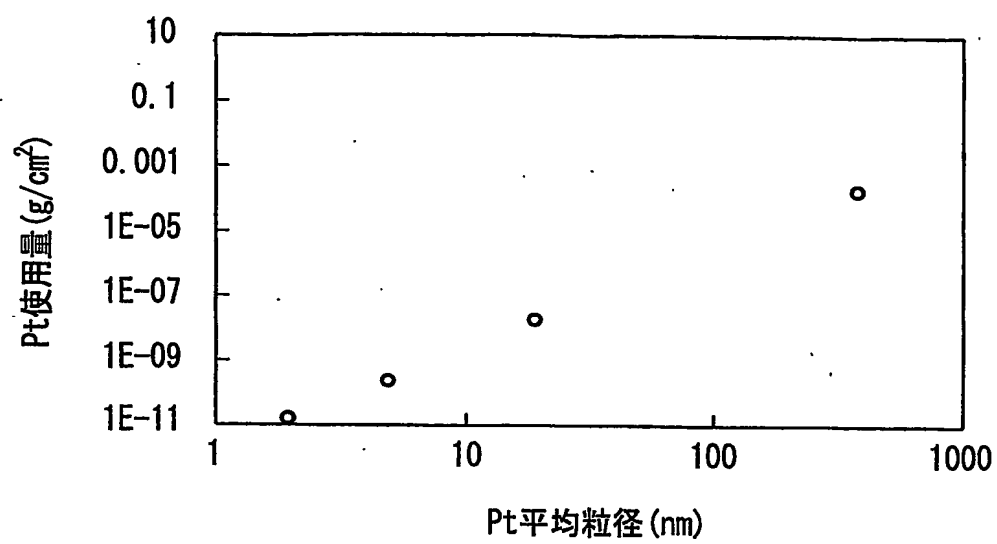


FIG. 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006772

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01M4/86, H01M4/88, H01M8/02, H01M8/12 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ H01M4/86, H01M4/88, H01M8/02, H01M8/12 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-297333 A (The Kansai Electric Power Co., Inc.),	1-3, 5, 6, 8, 9, 13
Y	29 October, 1999 (29.10.99),	10, 12
A	Claims; Par. Nos. [0015] to [0016], [0029] to [0035], [0038]; Figs. 1 to 2 (Family: none)	4, 7, 11, 14-23
X	JP 9-274921 A (Fujikura Ltd.),	1, 2, 6-8, 14, 15
Y	21 October, 1997 (21.10.97),	9, 10, 12, 13
A	Claims; Par. Nos. [0015] to [0029]; Fig. 5 (Family: none)	3-5, 11, 16-23
Y	JP 2001-23648 A (Tokyo Gas Co., Ltd.),	9, 10
	26 January, 2001 (26.01.01),	
	Claims; Par. Nos. [0007] to [0025] (Family: none)	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 September, 2004 (10.09.04)		Date of mailing of the international search report 28 September, 2004 (28.09.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006772

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-266903 A (Isuzu Motors Ltd.), 15 October, 1993 (15.10.93), Par. No. [0015]; Fig. 2 (Family: none)	1-23
A	JP 2000-251534 A (Mitsubishi Materials Corp.), 14 September, 2000 (14.09.00), (Family: none)	12
A	JP 2003-510765 A (Siemens AG.), 18 March, 2003 (18.03.03), & WO 01/22508 A1 & DE 19945712 A1 & US 2003/0027035 A1	17-23
A	JP 2002-231257 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 August, 2002 (16.08.02), (Family: none)	4, 17-23
A	JP 2003-115301 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 18 April, 2003 (18.04.03), (Family: none)	17-22
A	JP 7-22032 A (Tokyo Gas Co., Ltd.), 24 January, 1995 (24.01.95), (Family: none)	23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/86, H01M4/88, H01M8/02, H01M8/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/86, H01M4/88, H01M8/02, H01M8/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP11-297333 A (関西電力株式会社) 1999.10.29, 【特許請求の範囲】, 【0015】～【0016】, 【0029】～【0035】, 【0038】及び【図1】～【図2】 (ファミリーなし)	1-3, 5, 6, 8, 9, 13 10, 12 4, 7, 11, 14-23
X Y A	JP9-274921 A (株式会社フジクラ) 1997.10.21, 【特許請求の範囲】, 【0015】～【0029】及び【図5】 (ファミリーなし)	1, 2, 6-8, 14, 15 9, 10, 12, 13 3-5, 11, 16-23
Y	JP2001-23648 A (東京瓦斯株式会社) 2001.01.26, 【特許請求の範囲】, 【0007】～【0025】 (ファミリーなし)	9, 10

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.09.2004

国際調査報告の発送日

28.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

守安 太郎

4X

3348

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP5-266903 A (いすゞ自動車株式会社) 1993. 10. 15 【0015】及び【図2】 (ファミリーなし)	1-23
A	JP2000-251534 A (三菱マテリアル株式会社) 2000. 09. 14 (ファミリーなし)	12
A	JP2003-510765 A (シーメンス アクチエンゲゼルシャフト) 2003. 03. 18 & W001/22508 A1 & DE19945712 A1 & US2003/0027035 A1	17-23
A	JP2002-231257 A (松下電器産業株式会社) 2002. 08. 16 (ファミリーなし)	4, 17-23
A	JP2003-115301 A (日産自動車株式会社) 2003. 04. 18 (ファミリーなし)	17-22
A	JP7-22032 A (東京瓦斯株式会社) 1995. 01. 24 (ファミリーなし)	23